

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-246784

(43)公開日 平成11年(1999) 9月14日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 B 48/00

C 0 9 B 48/00

A

B

67/20

67/20

C

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平10-49316

(22)出願日

平成10年(1998) 3月2日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 船倉 省二

千葉県成田市美舞台3丁目4-1-302

(72)発明者 杉山 和弘

茨城県鹿嶋郡神栖町知手120-1

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 キナクリドンキノン系化合物の製造方法

(57)【要約】

【課題】経済的及び環境保護的に有利な、キナクリドンキノン系化合物の製造方法を提供する。

【解決手段】6, 13-ジヒドロキナクリドン系化合物及び／又はキナクリドン系化合物(A)を、それらが容易に溶解する溶媒(B)中で、酸化剤(C)により酸化してキナクリドンキノン系化合物(D)を製造し、それを単離するキナクリドンキノン系化合物の製造方法において、溶媒(B)として、酸化後に、前記化合物(D)が系に不溶又は難溶となり、かつ化合物(A)のみが系に易溶となる様な溶媒(b)を選択して用いる。

102/61

【特許請求の範囲】

【請求項1】6, 13-ジヒドロキナクリドン系化合物及び／又はキナクリドン系化合物(A)を、それらが容易に溶解する溶媒(B)中で、酸化剤(C)により酸化してキナクリドンキノン系化合物(D)を製造し、それを単離するキナクリドンキノン系化合物の製造方法において、溶媒(B)として、酸化後に、前記化合物(D)が系に不溶又は難溶となり、かつ化合物(A)のみが系に易溶となる様な溶媒(b)を選択して用いることを特徴とするキナクリドンキノン系化合物の製造方法。

【請求項2】溶媒(b)が、化合物(A)易溶性の、塩基性とした非プロトン系極性有機溶媒である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】溶媒(b)が、塩基と、水及び／又は炭素原子数1〜4の低級アルコールと、非プロトン系極性有機溶媒とから構成された混合溶媒である請求項1記載の製造方法。

【請求項4】非プロトン系極性有機溶媒が、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、又はジメチルホルムアミドからなる群から選ばれる1種以上の有機溶媒であり、非プロトン系極性有機溶媒の使用割合が6, 13-ジヒドロキナクリドン系化合物及び／又はキナクリドン系化合物を1重量部に対して5〜20重量部である請求項2又は3記載の製造方法。

【請求項5】塩基が、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属のアルコキシド、アルカリ土類金属の水酸化物及びアルカリ土類金属のアルコキシドからなる群から選ばれる1種以上の塩基である請求項2又は3記載の製造方法。

【請求項6】酸化剤(C)が、酸素、オゾン、空気、過酸化水素からなる群から選ばれる1種以上の酸化剤である請求項1記載の製造方法。

【請求項7】酸化温度が30℃〜150℃である請求項1記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、6, 13-ジヒドロキナクリドン系化合物及び／又はキナクリドン系化合物からのキナクリドンキノン系化合物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】キナクリドンキノン系化合物は、赤色又は橙色顔料として公知のものであり、その製造方法は種々ある。例えば、(1)特公昭59-40169号公報に記載の6, 13-ジヒドロキナクリドン系化合物を硫酸中で五酸化バナジウムを酸化剤として用いてキナクリドンキノン系化合物に転換後、濾過する方法、(2)米国特許3185694号公報に記載のアントラニル酸とベンゾキノンを縮合させ、ついで濃硫酸のような脱水剤の影響下で環化させる方法、(3)特開平1-1438

70号公報に記載の2, 5-ジアニリノ-3, 6-ジヒドロテレフタル酸誘導体を窒素と酸素の混合ガス流とともに気相中で680℃に加熱する方法が上げられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、(1)は毒性の高い五酸化バナジウムを酸化剤として用いること、硫酸を溶媒として用いるため、環境保護的、経済的に不利であるという欠点を有する。(2)も硫酸を溶媒として用いるため、環境保護的、経済的に不利であるという欠点を有する。(3)は反応温度が600〜660℃と超高温条件が必要であり、経済的に不利であるという欠点を有する。

【0004】本発明が解決しようとする課題は、経済的及び環境保護的に有利な製法でキナクリドンキノン系化合物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、6, 13-ジヒドロキナクリドン系化合物及び／又はキナクリドン系化合物を、その溶媒溶液中で酸化するに当たり、酸化後に、前記化合物(D)が系に不溶又は難溶となり、かつ化合物(A)のみが系に易溶となる様な溶媒を選択して、反応溶媒として用いる様にすれば、廃酸処理等が煩雑な硫酸等を多量に溶媒として用いる必要がなく、高温反応時の高エネルギー量も不要なため、操作簡便、低エネルギー消費量かつ、生成したキナクリドンキノン系化合物と原料や副生物との分離も極めて容易となり、単位時間当たりの生産効率を飛躍的に高めることが出来ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明は、以下の各発明を提供する。

(1) 6, 13-ジヒドロキナクリドン系化合物及び／又はキナクリドン系化合物(A)を、それらが容易に溶解する溶媒(B)中で、酸化剤(C)により酸化してキナクリドンキノン系化合物(D)を製造し、それを単離するキナクリドンキノン系化合物の製造方法において、溶媒(B)として、酸化後に、前記化合物(D)が系に不溶又は難溶となり、かつ化合物(A)のみが系に易溶となる様な溶媒(b)を選択して用いることを特徴とするキナクリドンキノン系化合物の製造方法。

【0007】(2) 溶媒(b)が、化合物(A)易溶性の、塩基性とした非プロトン系極性有機溶媒である上記(1)記載の製造方法。

【0008】(3) 溶媒(b)が、塩基と、水及び／又は炭素原子数1〜4の低級アルコールと、非プロトン系極性有機溶媒とから構成された混合溶媒である上記(1)記載の製造方法。

【0009】(4) 非プロトン系極性有機溶媒が、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、又

はジメチルホルムアミドからなる群から選ばれる1種以上の有機溶媒であり、非プロトン系極性有機溶媒の使用割合が6, 13-ジヒドロキナクリドン系化合物及び/又はキナクリドン系化合物を1重量部に対して5~20重量部である上記(2)又は(3)記載の製造方法。

【0010】(5) 塩基が、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属のアルコキシド、アルカリ土類金属の水酸化物及びアルカリ土類金属のアルコキシドからなる群から選ばれる1種以上の塩基である上記(2)又は(3)記載の製造方法。

【0011】(6) 酸化剤(C)が、酸素、オゾン、空気、過酸化水素からなる群から選ばれる1種以上の酸化剤である上記(1)記載の製造方法。

【0012】(7) 酸化温度が30℃~150℃である上記(1)記載の製造方法。

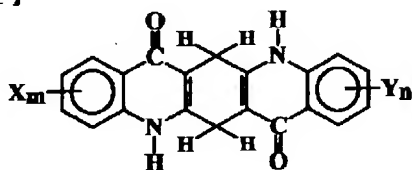
【発明の実施の形態】

【0013】本発明では、6, 13-ジヒドロキナクリドン系化合物及び/又はキナクリドン系化合物(A)を原料として酸化を行う。この成分(A)は、6, 13-ジヒドロキナクリドン系化合物のみであっても、キナクリドン系化合物のみであっても両者の混合物であっても良い。

【0014】本発明の製造法で使用する6, 13-ジヒドロキナクリドン系化合物は、公知慣用のものがいずれも使用できる。中でも以下の一般式(I)で表わされる1種以上の化合物が好ましい。

【0015】

【化1】



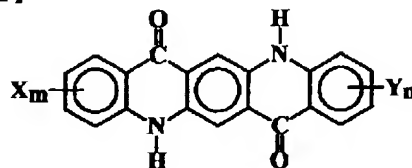
【0016】(式中、X又はYは、各々独立的に、水素、ハロゲン又は炭素原子数1~4のアルキル基又はアルコキシ基を表わし、m及びnは、各々独立的に、0~2の整数を表わし、Rは炭素原子数1~4のアルキル基を表す。)

【0017】上記一般式(I)で表わされる6, 13-ジヒドロキナクリドン系化合物は、例えば、特開平5-271154号公報に記載されているようにコハク酸ジメチル又はコハク酸ジエチルを縮合閉環してサクシニルコハク酸ジメチル又はサクシニルコハク酸ジエチルを得た後、これに、置換基を有していても良いアニリンを縮合反応させて2, 5-ジ(アリールアミノ)-3, 6-ジヒドロテレフタル酸ジアルキルエステル系化合物を得た後、特公昭60-52176号公報に記載されているようにこれを芳香系溶媒中で分子内脱アルコール反応させて行う既知の方法によって得られる。

【0018】本発明の製造法で使用するキナクリドン系化合物は、公知慣用のものがいずれも使用できる。中でも一般式(II)で表わされる1種以上の化合物が好ましい。

【0019】

【化2】



【0020】(式中、X又はYは、各々独立的に、水素、ハロゲン又は炭素原子数1~4のアルキル基又はアルコキシ基を表わし、m及びnは、各々独立的に、0~2の整数を表わし、Rは炭素原子数1~4のアルキル基を表す。)

【0021】上記一般式(II)で表わされるキナクリドン系化合物は、例えば英国特許1002641公報に記載されているように2, 5-ジ(アリールアミノ)テレフタル酸をリン酸で縮合閉環して行う既知の方法や、特公昭37-4043号公報に記載されているように6, 13-ジヒドロキナクリドン系化合物をニトロベンゼンスルホン酸ナトリウムのような酸化剤で酸化する既知の方法によって得られる。

【0022】本発明では、酸化後に、前記化合物(D)が系に不溶又は難溶となり、かつ化合物(A)のみが系に易溶となる様な溶媒(b)を選択して、反応溶媒として用いる様にする。この様な溶媒(b)の選択は、酸化に用いる原料成分たる特定化合物(A)成分と、その酸化により得られる、化合物(A)に対応するキナクリドンキノ系化合物(D)とを用いて、各々の溶解性を実験的に求めることにより、選択することが出来る。

【0023】本発明者らの知見によれば、当該溶媒(b)としては、酸化に用いる化合物(A)易溶性の、塩基性とした非プロトン系極性有機溶媒が適当であることを見出した。

【0024】本発明の製造方法で使用する非プロトン系極性有機溶媒としては、例えばジメチルスルホキシド、スルホラン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホリルアミド、ジメチルイミダゾリジノン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ピリジン、キノリン、安息香酸メチル、アセトニトリル、プロピオニトリル、アセトン、ブタノン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、テトラヒドロピラン、エチレングリコールジアセタート、エチルアセタート、プロピルアセタート、ブチルアセタート、イソホロン、γ-ブチロラクトン、リン酸トリブチル、テトラヒドロチオフェン等が挙げられ、なかでもジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、及びジメチルホルム

アミドが好ましい。これらは、2種以上を併用することができる。

【0025】上記非プロトン系有機溶媒の使用割合は、最低限、6, 13-ジヒドロキナクリドン系化合物及び／又はキナクリドン系化合物(A)が溶解する量であり、なかでも6, 13-ジヒドロキナクリドン系化合物及び／又はキナクリドン系化合物(A) 1重量部に対して5~20重量部の範囲にあることが好ましい。

【0026】非プロトン系極性有機溶媒が、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、又はジメチルホルムアミドからなる群から選ばれる1種以上の有機溶媒である場合には、非プロトン系極性有機溶媒の使用割合が6, 13-ジヒドロキナクリドン系化合物及び／又はキナクリドン系化合物(A) 1重量部に対して5~20重量部とするのが、対応するキナクリドンキノン系化合物(D)の収率がより良好となる点で、好ましい。

【0027】本発明の製造方法で使用する塩基としては特に限定はないが、例えばアルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属のアルコキシド、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ土類金属のアルコキシド等の強塩基性無機化合物及び有機強塩基等が挙げられ、なかでもアルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属のアルコキシドが好ましい。

【0028】上記強塩基性無機化合物としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、カリウム-セブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド等が挙げられ、なかでも水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが特に好ましい。

【0029】上記有機強塩基としては、例えばテトラブチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム化合物、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン、1, 8-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-7-ノネン、グアニジン等を挙げることができる。

【0030】本発明においては、これらの塩基は、2種以上を併用することができる。

【0031】上記塩基の使用量は、上記6, 13-ジヒドロキナクリドン系化合物及び／又はキナクリドン系化合物(A) 100重量部に対して10~1000重量部が好ましく、なかでも10~50重量部が特に好ましい。

【0032】塩基の添加量が10重量部未満であると、6, 13-ジヒドロキナクリドン系化合物及び／又はキナクリドン系化合物の溶解性が不充分となることがあり、また1000重量部を越えると、塩基が溶媒に溶解しにくくなり、またキナクリドンキノン系化合物の収率が下がることがある。

【0033】本発明では、上記した通り、化合物(A)易溶性の、塩基性とした非プロトン系極性有機溶媒が適当であるが、塩基と非プロトン系極性有機溶媒のみでな

く、それに、更に水及び／又は炭素原子数1~4の低級アルコールを併用することが、化合物(A)の溶媒溶解性の点で好ましい。

【0034】この場合において、6, 13-ジヒドロキナクリドン系化合物及び／又はキナクリドン系化合物(A)の溶解の際に用いる、水及び／又は炭素原子数1~4の低級アルコールの使用量は、非プロトン系極性有機溶媒100重量部に対して、通常1~40重量部、好ましくは5~30重量部であり、6, 13-ジヒドロキナクリドン系化合物及び／又はキナクリドン系化合物(A)溶解時の温度は、通常30~150℃で、好ましくは50℃~130℃である。

【0035】また、塩基と水及び／又は炭素原子数1~4の低級アルコールの存在下で、非プロトン系極性有機溶媒に、6, 13-ジヒドロキナクリドン系化合物及び／又はキナクリドン系化合物(A)を溶解させる際は、反応器内を窒素置換して溶解させることが望ましい。なお、6, 13-ジヒドロキナクリドン系化合物及び／又はキナクリドン系化合物(A)を溶解させた後、必要ならばフィルターを用いて微量に存在する不純物を除去することが望ましい。

【0036】さらに、化合物(A)の溶媒(B)への溶解時に、必要ならば、例えば陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤等の界面活性剤を添加することも可能である。

【0037】陰イオン界面活性剤の例としては、例えば脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩等を挙げることができる。陽イオン界面活性剤の例としては、例えばアルキルアンモニウムクロリド、トリメチルアルキルアンモニウムブロミド、アルキルピリジニウムクロリド等を挙げることができる。非イオン界面活性剤の例としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル等を挙げることができる。両性界面活性剤の例としては、例えばアルキルアミノ酸、アルキルペタイン等を挙げることができる。

【0038】本発明の様に、溶媒(B)を選択すると、6, 13-ジヒドロキナクリドン系化合物及び／又はキナクリドン系化合物(A)は、酸化剤(C)を用いてキナクリドンキノン系化合物に容易に転換し、さらにその後、該キナクリドンキノン系化合物(D)の非プロトン系極性有機溶媒スラリーからキナクリドンキノン系化合物(D)を分離することにより、キナクリドンキノン系化合物(D)を得ることができる。この際、分離作業も比較的容易に、より短時間でできるようになる。

【0039】特に、6, 13-ジヒドロキナクリドン系化合物及び／又はキナクリドン系化合物(A)は、塩基と、水及び／又は炭素原子数1~4の低級アルコール

と、非プロトン系極性有機溶媒とから構成された混合溶媒に容易に溶解するが、キナクリドンキノン系化合物(D)は該溶液に不溶であり、濾過等で容易にキナクリドンキノン系化合物(D)のみが分離できる。

【0040】本発明の酸化剤(C)としては、公知慣用のものがいずれも採用できるが、酸化性ガスを用いるのが、作業が容易であることから好ましい。

【0041】酸化に用いるガスの例としては酸素、オゾン、空気、酸素/窒素あるいは酸素/アルゴン混合ガスを挙げることができる。該ガスは酸素ガスと窒素ガスあるいはアルゴンガスとを混合すること又は空気と窒素ガスとアルゴンガスを混合することにより得ることができる。該ガスは、6, 13-ジヒドロキナクリドン系化合物及び/又はキナクリドン系化合物溶液中に吹き込むか、表面上に吹き付けるか又は気包塔に代表される気流混合装置を用いる方法を挙げることができる。

【0042】また、酸化において、過酸化水素水も用いることもできる。該ガス又は過酸化水素水で酸化する時の反応温度は30℃~150℃、好ましくは50~130℃であり、圧力下又は大気圧下で実施する。30℃未満或いは150℃を越える温度で、該ガスの吹き込みを行うと、いずれにしても、酸化されて得られる化合物(D)の収率が低くなるので好ましくない。

【0043】また、触媒としてのキノンであるアントラキノ、フェナントレンキノ、ナフトキノ及びクロラニル並びにそれらのスルホン酸、カルボン酸、スルホン酸塩、カルボン酸塩、例えばアントラキノ-2-スルホン酸等を用いることも可能である。

【0044】酸化剤が、酸素、オゾン、空気、過酸化水素水の場合は、触媒等の回収の困難な副原料を用いる必要がない或いは減量できる点で、より有利であるし、中でも、溶媒(B)として非プロトン系極性有機溶媒及び低級アルコールを用いた場合には、蒸留等により回収が容易に可能であることから環境保護的、経済的に有利である。

【0045】こうして得られた酸化されたキナクリドンキノン系化合物溶液は、例えばヌッチェ、フィルタープレス、遠心分離機等の濾過機によってキナクリドンキノン系化合物を濾別する。次に湯、又は水で洗浄することが好ましい。

【0046】濾別、洗浄後の乾燥としては、例えば、乾燥機に設置した加熱源による80~120℃の加熱等により、顔料の脱水及び/又は脱溶媒をする回分式あるいは連続式の乾燥等が挙げられ、乾燥機としては一般に箱型乾燥機、バンド乾燥機、スプレードライアー等がある。

【0047】また、乾燥後の粉碎としては、箱型乾燥機、バンド乾燥機を用いた乾燥の場合のように顔料が塊状等となった際に顔料を粉末化するために通常行うものであり、例えば、乳鉢、ハンマーミル、ディスクミル、

ピンミル、ジェットミル等による粉碎等が挙げられる。必要ならば気流分級機等を用いて50μm以上の粗粒を除去することが望ましい。

【0048】6, 13-ジヒドロキナクリドン系化合物及び/又はキナクリドン系化合物(A)の溶解から酸化剤によるキナクリドンキノン系化合物(D)への転換その後の濾別、乾燥はバッチ式又は連続式で行えることができる。

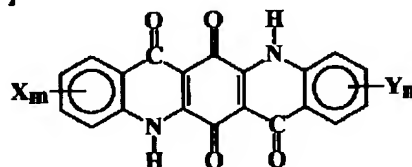
【0049】連続式においては、濾液である未転換の6, 13-ジヒドロキナクリドン系化合物及び/又はキナクリドン系化合物(A)が溶解した溶液を、再度酸化してキナクリドンキノン系化合物(D)への転換に使うこともできる。

【0050】得られたキナクリドンキノン系化合物(D)は、例えば塩基性の非プロトン系極性有機溶媒の不溶成分として定量することができる。また、原料の6, 13-ジヒドロキナクリドン系化合物及びキナクリドン系化合物(A)の含有量は、例えば特開平7-18193号公報に記載されているように、得られたキナクリドン系化合物(A)顔料を濃硫酸中に溶解させ、その吸光度から定量することができる。

【0051】こうして、上記一般式(I)及び/又は一般式(II)の各化合物(A)を用いた場合の本発明の製造法で得られるキナクリドンキノン系化合物(D)は、一般式(III)で表わされる1種以上の化合物である。

【0052】

【化3】



【0053】(式中、X又はYは、各々独立的に、水素、ハロゲン又は炭素原子数1~4のアルキル基又はアルコキシ基を表わし、m及びnは、各々独立的に、0~2の整数を表わし、Rは炭素原子数1~4のアルキル基を表す。)

【0054】またこのキナクリドンキノン系化合物(D)は、そのみ又は6, 13-ジヒドロキナクリドン系化合物及び/又はキナクリドン系化合物(A)と、米国特許3298847号明細書に記載されているように硫酸に溶解し、この溶解液を水中に投入する既知の方法で顔料とすることができる。

【0055】本発明の製造方法で得られるキナクリドンキノン系化合物は、顔料として、各種プラスチック、塗料、印刷インク、ゴム、レザー、捺染、電子トナー、カラーフィルター、ジェットインキ、熱転写インキなどの着色に適するものである。

【0056】

【実施例】以下、実施例、参考例及び比較例を用いて、本発明を更に詳細に説明する。以下の例において、

「%」は、特に断りのない限り、「重量%」を表わす。

【0057】(実施例1) 6, 13-ジヒドロキナクリドン30gと10%の水を含有するジメチルスルホキシド450gと水酸化ナトリウム8.8gを攪拌機、温度計、およびコンデンサーを備えた1Lフラスコに秤り取り、60℃にして空気を毎分2Lの割合で大気圧下で吹き込んだ。60℃、8時間の吹き込み後、濾過した。次に濾取した残渣を60℃の湯を用いて洗浄し、次に乾燥させて茶色粉体25gを得た。該粉体は、無置換キナクリドンキノンが90%、無置換キナクリドンが10%の組成であった。

【0058】(実施例2) 2, 9-ジメチルキナクリドン30gと10%の水を含有するジメチルスルホキシド300gと水酸化カリウム12.3gを攪拌機、温度計、およびコンデンサーを備えた1Lフラスコに秤り取り、60℃にして50容量%酸素ガス(残り50容量%は窒素ガス)を毎分1Lの割合で大気圧下で吹き込んだ。70℃、6時間の吹き込み後、濾過した。次に濾取した残渣を60℃の湯を用いて洗浄し、次に乾燥させて茶色粉体27gを得た。該粉体は、2, 9-ジメチルキナクリドンキノンが95%、2, 9-ジメチルキナクリドンが5%の組成であった。

【0059】(実施例3) 4, 11-ジクロロ-6, 13-ジヒドロキナクリドン30.0g N-メチル-2-ピロリドン450.0gと25%ナトリウムメチラートのメチルアルコール溶液47.6gを攪拌機、温度計、およびコンデンサーを備えた1Lフラスコに秤り取り、100℃にしてオゾンガス)を毎分1Lの割合で大気圧下で吹き込んだ。100℃、4時間の吹き込み後、濾過した。次に濾取した残渣を60℃の湯を用いて洗浄し、次に乾燥させて茶色粉体32gを得た。該粉体は、

4, 11-ジクロロキナクリドンキノンが95%、4, 11-ジクロロキナクリドンが5%の組成であった。

【0060】(実施例4) 無置換キナクリドン30gと8%の水を含有するジメチルスルホキシド450gと水酸化ナトリウム8.8gを攪拌機、温度計、およびコンデンサーを備えた1Lフラスコに秤り取り、60℃にして30%過酸化水素水24gを6時間かけて滴下した。その後60℃で2時間加熱後、濾過した。次に濾取した残渣を60℃の湯を用いて洗浄し、次に乾燥させて茶色粉体28gを得た。該粉体は、無置換キナクリドンキノンが94%、無置換キナクリドンが6%の組成であった。

【0061】本発明の実施例の製造方法は、硫酸等を多量に溶媒として用いないので、廃液処理等の煩雑な操作が不要で、高温反応時のための高エネルギー量も不要なため、操作簡便、低エネルギー消費量かつ、生成したキナクリドンキノン系化合物と原料や副生物との分離も極めて容易であり、単位時間当たりの生産効率が高かった。

【0062】先行技術である、硫酸を溶媒として用いる製造方法や高温反応を行う製造方法を、対応する原料を用いて製造した場合には、多量の酸を用いた場合の廃液処理が不可欠で、高エネルギーが必要であった。

【0063】

【発明の効果】本発明では、6, 13-ジヒドロキナクリドン系化合物及び/又はキナクリドン系化合物(A)を、キナクリドンキノン系化合物(D)が系に不溶又は難溶となり、かつ前記化合物(A)のみが系に易溶となる様な溶媒(b)を選択して用いて酸化を行うので、最終生成物たる化合物(D)の高収率を維持したまま、原料と最終生成物との分離が容易であり、廃液処理不要で、生産効率が高く、しかも環境保護の観点、エネルギー収支の観点からも、より優れているという格別顕著な効果を奏する。